



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09176220 A**(43) Date of publication of application: **08 . 07 . 97**

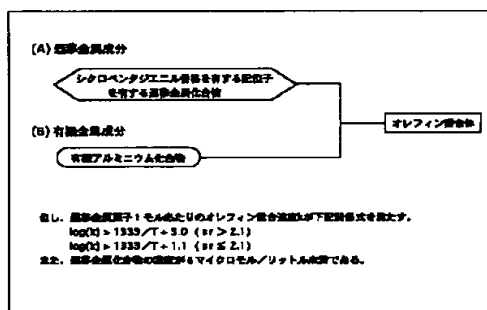
(51) Int. Cl.

C08F 4/642
C08F 10/00(21) Application number: **07341153**(22) Date of filing: **27 . 12 . 95**(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**(72) Inventor: **IZEKI MASAKI**
SHIRAISHI HIROYUKI**(54) PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing an olefin polymer using a metallocene transition metal compd. whereby the polymn. proceeds with a high activity and the resultant olefin polymer exhibits neither discoloration nor degradation in physical properties during thermal molding.

SOLUTION: This process uses a catalyst system comprising a transition metal compd. (A) having a ligand having a cyclopentadienyl backbone and an organoaluminum compd. (B). The concn. of compd. A (in terms of the transition metal) in a medium in the polymn. system for dispersing compds. A and B is lower than 5 μ mol/l, and the olefin polymn. rate k(g/mol.h.atm) per mole of the transition metal satisfies the relations: $\log(k) > 1333/T + 3.0$ (when $\epsilon_r > 2.1$) and $\log(k) > 1333/T + 1.1$ (when $\epsilon_r \leq 2.1$), wherein T is the polymn. temp. (K), and ϵ_r is the permittivity of the medium in the polymn. system at 20°C.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176220

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl.⁶C 0 8 F 4/642
10/00

識別記号

M F G

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 4/642
10/00

M F G

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平7-341153

(22) 出願日

平成7年(1995)12月27日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 井関 優樹

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 白石 寛之

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】メタロセン系遷移金属化合物を用いるオレフィン重合体の製造方法において、高活性で重合し、かつ、生成するオレフィン重合体の熱成形時の変色や物性低下の心配がないオレフィン重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を有する遷移金属化合物 (A) 及び有機アルミニウム化合物 (B) からなる触媒系を用いるオレフィン重合体の製造方法であって、遷移金属原子1モルあたりのオレフィン重合速度 k ($\text{g/mol} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$) が下式を満たし、(A) (B) を分散させるための重合系内の媒体に対する (A) の遷移金属原子換算モル濃度が5マイクロモル/リットル未満であるオレフィン重合体の製造方法。

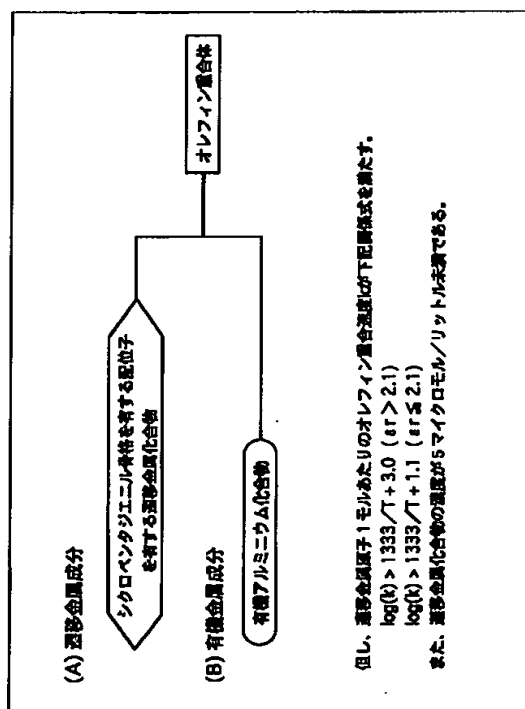
$$\log(k) > 1333/T + 3.0 \quad (\varepsilon_r > 2.1)$$

式 (1)

$$\log(k) > 1333/T + 1.1 \quad (\varepsilon_r \leq 2.1)$$

式 (2)

(Tは重合温度 (K)、 ε_r は重合系内の媒体の20℃比誘電率)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を有する遷移金属化合物及び [B] 有機アルミニウム化合物からなる触媒系を用いるオレフィン重合体の製造方法であって、該触媒系の遷移金属原子1モルあたりのオレフィン重合速度 k ($\text{g/mol} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$) *

$$\log(k) > 1333/T + 3.0 \quad (\epsilon_r > 2.1 \text{ の場合}) \quad \text{式(1)}$$

$$\log(k) > 1333/T + 1.1 \quad (\epsilon_r \leq 2.1 \text{ の場合}) \quad \text{式(2)}$$

(上式において、 T は重合温度(絶対温度(K))であり、 ϵ_r は重合系内の媒体の20℃における比誘電率である。)

【請求項2】 遷移金属化合物 [A] において、一つのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が他の配位子と架橋していることを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項3】 遷移金属化合物 [A] 及び有機アルミニウム化合物 [B] を分散させるための重合系内の媒体に対する有機アルミニウム化合物 [B] のアルミニウム原子換算モル濃度が、4ミリモル/リットル未満であることを特徴とする請求項1又は2記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項4】 [A] シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を有する遷移金属化合物及び [B] 有機アルミニウム化合物からなる触媒系を用いるオレフィン重合体の製造方法であって、遷移金属化合物 [A] において、一つのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が他の配位子と架橋しており、遷移金属化合物 [A] 及び有機アルミニウム化合物 [B] を分散させるための重合系内の媒体に対する遷移金属化合物 [A] の遷移金属原子換算モル濃度が5マイクロモル/リットル未満であり、有機アルミニウム化合物 [B] のアルミニウム原子換算モル濃度が4ミリモル/リットル未満であることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項5】 遷移金属化合物 [A] の遷移金属原子換算モル濃度と有機アルミニウム化合物 [B] のアルミニウム原子換算モル濃度の比が300~2000であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項6】 遷移金属化合物 [A] 及び有機アルミニウム化合物 [B]、及び/又はそれらの反応生成物が、[C] 粒子状担体に支持されていることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項7】 オレフィン重合体がエチレン/ α -オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、いわゆるメタロセン系触媒を使用するオレフィン重合体の製造方法に関す

* が下記関係式を満たし、遷移金属化合物 [A] 及び有機アルミニウム化合物 [B] を分散させるための重合系内の媒体に対する遷移金属化合物 [A] の遷移金属原子換算モル濃度が5マイクロモル/リットル未満であることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

る。詳しくは、高い重合活性でのオレフィン重合体、特にエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法に関する。尚、本発明においては、オレフィン重合体とはオレフィンの単独重合体または共重合体のことをいう。

【0002】

【従来の技術】 シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物、すなわちメタロセン系遷移金属化合物を含有するオレフィン重合触媒は、オレフィンを高活性で重合または共重合させることができ、組成分布が狭く、実用性能に優れたオレフィン重合体を製造することができることが知られている。例えば、特開昭58-19309号公報、特開昭60-35005号公報においては、このようなメタロセン系遷移金属化合物を、メタロセン系遷移金属化合物に対して過剰量の有機アルミニウムオキシ化合物とともに用いたエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法が開示されている。しかし、メタロセン系遷移金属化合物とともに用いられる有機アルミニウムオキシ化合物は、通常有機アルミニウム化合物と水とを反応させることによって製造されるものであり、製造工程が複雑であるとともに高価であるという問題点を持っている。

【0003】 このような問題を解決するため、有機アルミニウムオキシ化合物に代えて有機アルミニウムを助触媒成分として含むメタロセン系触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法が知られている。特に、特開平3-197513号公報においては、メタロセン系遷移金属化合物に対して極めて過剰量の有機アルミニウムを助触媒成分として用いたオレフィン重合体の製造方法が示されているが、オレフィン重合体中に残存する触媒残さ量が極めて多く、オレフィン重合体の熱成形時の変色や物性に悪影響を及ぼすこと等が懸念される。

【0004】 さらに、特開平7-62012号公報においては、メタロセン系遷移金属化合物に対して特定量以下の有機アルミニウムを助触媒成分として用いたオレフィン重合体の製造方法が開示されているが、その重合活性は工業的に満足なレベルに達していない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このような諸事情の下、本発明の解決すべき課題は、メタロセン系遷移金属化合物を用いるオレフィン重合体の製造方法において、高活性で重合し、かつ、生成するオレフィン重合体の熱成形時の変色や物性低下の心配がないオレフィン重合体

の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は長年、メタロセン系遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物を用いるオレフィン重合体の製造方法について、鋭意研究を続けてきた。その結果、触媒成分を分散させるための重合系内の媒体に対するメタロセン系遷移金属化合物の濃度が特定量未満であり、オレフィン重合速度が特定の関係式を満たすとき、また、特定の構造を有するメタロセン系遷移金属化合物及び有機アルミニウム化合物の重合系内の媒体に対する濃度がそれぞれ特定量未満である場合に、オレフィンを高活性で重合させることができることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち本発明は、[A] シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を有する遷移金属化合物及び[B] 有機アルミニウム化合物からなる触媒系を用いるオレフィン重合体の製造方法であって、該触媒系の遷移金属原子1モルあたりのオレフィン重合速度 k (g/m^*

$$\log(k) > 1333/T + 3.0 \quad (\epsilon_r > 2.1 \text{ の場合}) \quad \text{式(1)}$$

$$\log(k) > 1333/T + 1.1 \quad (\epsilon_r \leq 2.1 \text{ の場合}) \quad \text{式(2)}$$

(上式において、 T は重合温度(絶対温度(K))であり、 ϵ_r は重合系内の媒体の20℃における比誘電率である。)

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明において使用する遷移金属化合物[A]はいわゆるメタロセン系遷移金属化合物であり、通常、一般式 ML_nX_m (式中、 M は元素の周期率表の第4族又はランタナイド系列の遷移金属原子である。 L はシクロペンタジエニル骨格を有する基又はヘテロ原子を含有する基であり、少なくとも一つはシクロペンタジエニル骨格を有する基である。複数の L は互いに架橋していてもよい。 X はハロゲン原子又は炭素数1~20の炭化水素基である。 n は遷移金属原子の原子価を表し、 a は $0 < a \leq n$ なる整数である。) で表される。

【0010】上記一般式において、 M は元素の周期律表(1993年、IUPAC)の第4族又はランタナイド系列の遷移金属原子であり、かかる M の具体例としては、例えば、周期律表の第4族の遷移金属原子としては、チタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などが挙げられ、ランタナイド系列の遷移金属としては、サマリウム原子などが挙げられる。好ましくは、チタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子である。

【0011】遷移金属化合物[A]の上記一般式における L は、シクロペンタジエニル骨格を有する基又はヘテロ原子を含有する基であり、少なくとも一つはシクロペンタジエニル骨格を有する基である。複数の L は互いに架橋していてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する基は、例えば、シクロペンタジエニル基、置換シクロ

* $\text{ol} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$) が下記関係式を満たし、遷移金属化合物[A]及び有機アルミニウム化合物[B]を分散させるための重合系内の媒体に対する遷移金属化合物

[A]の遷移金属原子換算モル濃度が5マイクロモル/リットル未満であるオレフィン重合体の製造方法、ならびに、[A]シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を有する遷移金属化合物及び[B]有機アルミニウム化合物からなる触媒系を用いるオレフィン重合体の製造方法であって、遷移金属化合物[A]において、一つのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が他の配位子と架橋しており、遷移金属化合物[A]及び有機アルミニウム化合物[B]を分散させるための重合系内の媒体に対する遷移金属化合物[A]の遷移金属原子換算モル濃度が5マイクロモル/リットル未満であり、有機アルミニウム化合物[B]のアルミニウム原子換算モル濃度が4ミリモル/リットル未満であるオレフィン重合体の製造方法に係るものである。

ペンタジエニル基又はシクロペンタジエニル骨格を有する多環式基である。置換シクロペンタジエニル基の場合の置換基には、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、あるいは炭素原子数1~20のシリル基等が、またシクロペンタジエニル骨格を有する多環式基の場合には、インデニル基やフルオレニル基等が、ヘテロ原子を含有する基の場合のヘテロ原子には、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子等が挙げられる。

【0012】置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ノルマルプロピルシクロペンタジエニル基、ノルマルブチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、イソブチルシクロペンタジエニル基、第2級ブチルシクロペンタジエニル基、第3級ブチルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等が挙げられる。

【0013】シクロペンタジエニル骨格を有する多環式基の具体例としては、インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

【0014】ヘテロ原子を含有する基としては、メチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ベンジルアミノ基、メトキシ基、tert-ブトキシ基、フェノキシ基、ピロリル基、チオメトキシ基等が挙げられる。

【0015】シクロペンタジエニル骨格を有する基同士又はシクロペンタジエニル骨格を有する基とヘテロ原子は、エチレン、プロピレン等のアルキレン基、あるいは、シリレン基、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルシリルシリレン基等の置換シリレン基等により架橋されていてもよい。

【0016】遷移金属化合物[A]の上記一般式におけるXは、ハロゲン原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基である。aは $0 < a \leq n$ なる整数、nは遷移金属原子Mの原子価を表す。

【0017】かかるXの具体例としては、例えば、ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、炭素原子数1～20の炭化水素基として、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ベンジル基等が挙げられる。好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくは塩素原子である。

【0018】上記一般式 ML_nX_a で表されるメタロセン系遷移金属化合物の内、Mがジルコニウムである化合物の具体例としては、例えば、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロマイド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロマイド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロマイド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(インデニル)ジルコニウムジプロマイド、ビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジプロマイド、ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジプロマイド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジプロマイド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニ

ウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、シクロペンタジエニルジメチルアミノジルコニウムジクロライド、シクロペンタジエニルフェノキシジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(2-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(tert-ブチルアミノ)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド等が挙げられる。

【0019】好ましくは、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、シクロペンタジエニルジメチルアミノジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(2-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(tert-ブチルアミノ)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドである。

【0020】また、上記のジルコニウム化合物においてジルコニウムをチタニウム、ハフニウムに置き換えた化合物も同様に例示することができる。

【0021】本発明において使用する有機アルミニウム化合物[B]は、遷移金属化合物[A]とともにオレフィン重合用触媒として使用されるものであり、例えば、一般式 R'_bAlY_{3-b} (式中、 R' は炭素数1～12の炭化水素基であり、Yはハロゲン原子または水素原子であり、bは1～3の整数を表す。)で表される有機アルミニウム化合物である。

【0022】上記一般式において R' は炭素数1～12の炭化水素基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基等が挙げられる。

【0023】上記一般式で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリ

エチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ-2-エチルヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジノルマルヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソプロピルアルミニウムセスキクロライド、ブチルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。これらの内、好ましくはトリアルキルアルミニウムであり、さらに好ましくはトリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ-2-エチルヘキシルアルミニウムである。

【0024】また、本発明では一般式 $R^1.A1Z_n$ (式中、 R^1 は上記と同様の炭素数1~12の炭化水素基であり、 c は1又は2であり、 Z は-OR²基、-OSiR²基、-NR²基を表す。 R^2 は炭素数1~20の炭化水素基であり、複数の R^2 は互いに同一でも異なってもよい。) で表される有機アルミニウム化合物を使用することもできる。

【0025】 R^2 としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル基等が挙げられる。

【0026】上記一般式 $R^1.A1Z_n$ で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド等のアルキルアルミニウムアルコキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシド、ジイソブチルアルミニウムフェノキシド、ジメチルアルミニウム-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシド、ジエチルアルミニウム-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシド、ジイソブチルアルミニウム-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシド、ジメチルアルミニウム-2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド、ジエチルアルミニウム-2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド、ジイソブチルアルミニウム

-2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド等のアルキルアルミニウムフェノキシド、ジメチルアルミニウムトリメチルシリルオキシド、ジメチルアルミニウムトリフェニルシリルオキシド等のアルキルアルミニウムシリルオキシド、ジメチルアルミニウムジエチルアミド、ジイソブチルアルミニウムジエチルアミド等のアルキルアルミニウムアミド等を例示することができる。

【0027】これらの有機アルミニウム化合物[B]は、単独で、あるいは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0028】本発明において、触媒成分を分散させるための重合系内の媒体とは、遷移金属化合物[A]または有機アルミニウム化合物[B]を重合系内に分散させるために存在する、触媒成分以外の成分のことをいい、即ち、液相重合の場合には溶媒、気相重合および高圧イオン重合の場合には反応オレフィン自身を指す。媒体のうち、20℃における比誘電率が2.1より大きいものとしては、ベンゼン、トルエン、メチレンクロライド等が挙げられ、また、20℃における比誘電率が2.1以下のものとしては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1等が挙げられる。

【0029】本発明において、遷移金属化合物[A]の使用量は、重合系内の媒体に対する遷移金属原子換算モル濃度として、5マイクロモル/リットル未満であり、好ましくは3マイクロモル/リットル以下である。この濃度を満たす場合に、高活性での重合が可能となる。

【0030】本発明において、有機アルミニウム化合物[B]の使用量は、重合系内の媒体に対するアルミニウム原子換算モル濃度として、4ミリモル/リットル未満であることが好ましく、さらに好ましくは2ミリモル/リットル以下である。この濃度を満足する場合、重合活性の面で好ましい。

【0031】そして、遷移金属原子換算モル濃度とアルミニウム原子換算モル濃度の比は、300~2000であることが好ましい。

【0032】本発明において、遷移金属1モルあたりのオレフィン重合速度 k (g/mol·h·atm) とは、オレフィン重合において、遷移金属原子換算で遷移金属化合物[A]の1モルが1時間あたりに製造するオレフィン重合体の重量を、オレフィンの圧力によって割った値をいう。重合系内の媒体の20℃における比誘電率が2.1より大きい場合は、 $\log(k) > 1333/T + 3.0$ (Tは重合温度(絶対温度(K))) の関係式を、好ましくは、 $\log(k) > 1333/T + 3.2$ の関係式を満たし、比誘電率が2.1以下の場合は、 $\log(k) > 1333/T + 1.1$ の関係式を、好ましくは、 $\log(k) > 1333/T + 1.4$ の関係式を満たす。この関係式を満たす場合、重合の活性が非常に高活性となる。

【0033】本発明においては、粒子状担体〔C〕に、遷移金属化合物〔A〕及び有機アルミニウム化合物

〔B〕、及び／又はそれらの反応性生物を担持させて使用することもできる。粒子状担体〔C〕としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 等の無機担体、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、スチレン等のオレフィン重合体またはこれらを主成分として形成されるジビニルベンゼン等との共重合体等の有機ポリマー担体を例示することができる。

【0034】本発明で使用する粒子状担体〔C〕は、通常、粒径が5～1000mm、好ましくは、20～200mmである顆粒状または微粒子状の固体であり、さらに多孔質であることが好ましい。

【0035】また本発明では、上記のようなオレフィン重合用触媒に、炭素数2～20のオレフィンが予備重合されていてよい。

【0036】本発明において、重合に使用するオレフィンとしては、炭素数2～20からなる α -オレフィン、ジオレフィン等のいずれをも用いることができ、同時に2種類以上のオレフィンを用いて共重合することもできる。これらの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ヘキサデセン-1、エイコセン-1、4-メチルペンテン-1、5-メチル-2-ペンテン-1、ビニルシクロヘキセン、スチレン、ノルボルネン、ブタジエン等が例示されるが、本発明は上記化合物に限定されるべきものではない。

【0037】重合方法は特に限定されるものではなく、液相重合法、気相重合法および高压イオン重合法のいずれにおいても可能であるが、溶媒を用いた液相重合法が好ましい。液相重合に用いる媒体、即ち溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、またはメチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素が挙げられ、オレフィン自身を溶媒に用いることも可能である。重合は、回分式、半回分式、連続式のいずれにおいても可能であり、さらに、重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行ってもよい。重合温度は、 -50°C ～ 500°C であり、好ましくは、 0°C ～ 300°C である。重合圧力は、常圧～ 2000 kg/cm^2 であり、好ましくは、常圧～ 1500 kg/cm^2 である。重合時間は、目的とするオレフィン重合体の種類、反応装置により適宜決定されるが、一般に、10秒間～20時間の範囲を取ることができる。また、本発明では、オレフィン重合体の分子量を調節するために、重合時に水素等の連鎖移動剤を添加してもよい。

【0038】

【実施例】以下に実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定される

ものではない。実施例におけるオレフィン重合体の性質は下記の方法により測定した。

【0039】(1)重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、およびその比で定義される分子量分布(Mw/Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ装置としてウオーターズ社製GPC-150-Cを用い、カラムとして東洋曹達(株)製GMH6-H T、溶媒としてオルトジクロロベンゼン溶媒を用いて 145°C で測定した。

【0040】(2)融点(T_m)は、パーキンエルマー社製の示差走査型熱量計DSC-7型装置を用い、試料10mgをアルミパンに詰めて 150°C で2分間保持した後に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 40°C まで降温し、次いで $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 150°C まで昇温することによって測定した。

【0041】(3) α -オレフィンの含有量は、パーキンエルマー社製の赤外分光光度計1600シリーズを用い、エチレンと α -オレフィンの特性吸収より検量線を用いて求め、 1000°C 当たりの短鎖分岐数(SCB)として表した。

【0042】実施例1

十分に窒素置換した内容積5リットルのステンレス製オートクレーブに、媒体であるトルエン($\epsilon_r=2.2$)1900mlを入れ、 60°C に加温し、エチレン 6 kg/cm^2 を導入した。次に、トリイソブチルアルミニウム(アルミニウム原子換算で2ミリモル)と、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド(ジルコニウム原子換算で0.002ミリモル)をオートクレーブへ添加して重合を開始した。全圧を 6 kg/cm^2 に保ち、 60°C で16分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応物を塩酸性の大量のメタノールに投入してポリマーを析出させ、濾取したポリマーを 80°C で減圧乾燥した結果、ポリエチレンを113g得た。このときのオレフィン重合速度の対数 $\log(k)$ は、7.55($\text{g/mol}\cdot\text{h}\cdot\text{atm}$)、また、重合活性はジルコニウム化合物1ミリモル当たり 212 kg/hr であった。結果を第1表に示す。

【0043】実施例2

実施例1において、重合温度を 83°C に変更した以外は、実施例1と同様にして25分間重合を行った結果、96gのポリエチレンを得た。このときのオレフィン重合速度の対数 $\log(k)$ は、7.28($\text{g/mol}\cdot\text{h}\cdot\text{atm}$)、また、重合活性はジルコニウム化合物1ミリモル当たり 115 kg/hr であった。

【0044】実施例3

実施例1において、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で3.6ミリモルの量で用いた以外は、実施例1と同様にして20分間重合を行った結果、104gのポリエチレンを得た。このときのオレフィン重合速度の対数 $\log(k)$ は、7.41(g/mol

・h・atm)、また、重合活性はジルコニウム化合物1ミリモル当たり156kg/hrであった。

【0045】比較例1

実施例1において、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.025ミリモルの量で用いた以外は、実施例1と同様にして40分間重合を行った結果、106gのポリエチレンを得た。このときのオレフィン重合速度の対数log(k)は、6.03(g/mol・h・atm)、また、重合活性はジルコニウム化合物1ミリモルあたり、6.40kg/hrであった。

【0046】実施例4

実施例1において、媒体としてトルエンのかわりにヘキサンを用い、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で0.5ミリモルの量で、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.0005ミリモルの量で用いた以外は、実施例1と同様にして50分間重合を行った結果、6.4gのポリエチレンを得た。このときのオレフィン重合速度の対数log(k)は、6.40(g/mol・h・atm)、また、重合活性はジルコニウム化合物1ミリモル当たり15kg/hrであった。

【0047】比較例2

実施例4において、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.010ミリモルの量で用いた以外は、実施例4と同様にして60分間重合を行った結果、6.2gのポリエチレンを得た。このときのオレフィン重合速度の対数log(k)は、5.01(g/mol・h・atm)、また、重合活性はジルコニウム化合物1ミリモル当たり0.62kg/hrであった。

【0048】実施例5

実施例1において、媒体としてトルエン1900mlにヘキセン-1を60mlを加えて用いた以外は、実施例1と同様にして20分間重合を行った結果、170gのエチレン/ヘキセン-1共重合体を得た。このときのオレフィン重合速度の対数log(k)は、7.64(g/mol・h・atm)、また、重合活性はジルコニウム化合物1ミリモル当たり255kg/hrであった。得られたエチレン/ヘキセン-1共重合体は、Mw=77000、Mw/Mn=2.0、Tm=115.7℃、*

*SCB=9.0であった。

【0049】実施例6

実施例5において、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.006ミリモルの量で用いた以外は、実施例5と同様にして15分間重合を行った結果、121gのエチレン/ヘキセン-1共重合体を得た。このときのオレフィン重合速度の対数log(k)は、7.13(g/mol・h・atm)、また、重合活性はジルコニウム化合物1ミリモル当たり81kg/hrであった。

【0050】比較例3

実施例5において、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.010ミリモルの量で用いた以外は、実施例5と同様にして15分間重合を行った結果、121gのエチレン/ヘキセン-1共重合体を得た。このときのオレフィン重合速度の対数log(k)は、6.90(g/mol・h・atm)、また、重合活性はジルコニウム化合物1ミリモル当たり48kg/hrであった。

【0051】比較例4

実施例5において、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で8ミリモル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.010ミリモルを用いた以外は、実施例5と同様にして25分間重合を行った結果、97gのエチレン/ヘキセン-1共重合体を得た。このときのオレフィン重合速度の対数log(k)は、6.58(g/mol・h・atm)、また、重合活性はジルコニウム化合物1ミリモル当たり23kg/hrであった。

【0052】比較例5

実施例5において、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドの代わりにビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドを用いた以外は、実施例5と同様にして75分間重合を行った結果、25gのエチレン/ヘキセン-1共重合体を得た。このときのオレフィン重合速度の対数log(k)は、6.22(g/mol・h・atm)、また、重合活性はジルコニウム化合物1ミリモル当たり10kg/hrであった。

【0053】

【表1】

	遷移金属化合物		有機アルミニウム		成分比 Al/Zr	重合温度 (℃)	モノマー	重合活性 (kg/mmol Zr/hr)	log(k)	式 ¹⁾ の値
		濃度 (μmol/l)		濃度 (mmol/l)						
実施例 1	EtInd ₂ ZrCl ₂	1	iBu ₃ Al	1	1000	70	エチレン	212	7.55	7.0
実施例 2	EtInd ₂ ZrCl ₂	1	iBu ₃ Al	1	1000	83	エチレン	115	7.28	6.7
実施例 3	EtInd ₂ ZrCl ₂	1	iBu ₃ Al	1.8	1800	70	エチレン	166	7.41	7.0
比較例 1	EtInd ₂ ZrCl ₂	12.5	iBu ₃ Al	1	80	70	エチレン	6.4	6.03	7.0
実施例 4	EtInd ₂ ZrCl ₂	0.25	iBu ₃ Al	0.25	1000	70	エチレン	15	6.40	5.1
比較例 2	EtInd ₂ ZrCl ₂	5	iBu ₃ Al	0.25	50	70	エチレン	0.62	5.01	5.1
実施例 5	EtInd ₂ ZrCl ₂	1	iBu ₃ Al	1	1000	70	エチレン/ヘキセン-1	255	7.64	7.0
実施例 6	EtInd ₂ ZrCl ₂	3	iBu ₃ Al	1	333	70	エチレン/ヘキセン-1	81	7.13	7.0
比較例 3	EtInd ₂ ZrCl ₂	5	iBu ₃ Al	1	200	70	エチレン/ヘキセン-1	48	6.90	7.0
比較例 4	EtInd ₂ ZrCl ₂	5	iBu ₃ Al	4	800	70	エチレン/ヘキセン-1	23	6.58	7.0
比較例 5	Cp ₂ ZrCl ₂	1	iBu ₃ Al	1	1000	70	エチレン/ヘキセン-1	10	6.22	7.0

式¹⁾: $1333/T + 3.0$ ($\epsilon r > 2.1$ の場合)、 $1333/T + 1.1$ ($\epsilon r \leq 2.1$ の場合)

(上式においてTは重合温度(単位K)、 ϵr は媒体の20℃における比誘電率)

EtInd₂ZrCl₂: エチレンビス(インデンリル)ジルコニウムジクロライド

Cp₂ZrCl₂: ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

iBu₃Al: トリイソブチルアルミニウム

【0054】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明のオレフィン重合体の製造方法を適用することで、高い重合活性でオレフィン重合体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

*【図1】図1は本発明の理解を助けるためのフローチャート図である。本フローチャート図は本発明の実施態様の代表例であり、本発明は何らこれに限定されるものではない。

*

【図1】

